

УДК 548.571; 548.4

СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ СКОЛА ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ НАГРЕВЕ

© В.А. Федоров, Л.Г. Карьев, В.П. Иванов, А.М. Николокин

Feodorov V.A., Kariev L.G., Ivanov V.P., Nikolukin A.M.. Structure and Morphology of Surfaces of Alkali Halide Crystals Breakdown in an Electric Field under Simultaneous Heating. The influence of constant electric field and simultaneous heating on the cracks surfaces extending along the {100} planes of the LiF single crystal is investigated. In the temperature range of extrinsic conductivity local surface changes are found. These local surface changes consist of dislocation rosettes and are situated opposite each other on the opposite crack surfaces. In the temperature range of intrinsic conductivity local surface changes consist of single crystal excrescences connecting opposite surfaces of the crack. Mechanisms of the rosettes and excrescences formation are suggested from the difference of mobility of ions, work of exit and work of lattice deformation result from electrolysis.

Экспериментально установлена возможность [1] залечивания трещин скола в кристаллах LiF ионным током при одновременном нагреве. На ранних стадиях такой обработки на соединяемых поверхностях трещины появляются локальные необратимые изменения в виде монокристаллических наростов [2]. В связи с этим были проведены исследования поведения поверхностей, ограничивающих полость введенной в кристалл по плоскости (001) макротрещины, и поверхностей, ограничивающих пространство между наложенными друг на друга половинками расколотого образца в условиях нагрева и одновременного воздействия стационарного электрического поля, силовые линии которого ориентированы нормально к исследуемым поверхностям.

Для экспериментов использовали монокристаллы LiF, суммарный состав примесей в которых по Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} варьировали в пределах 10^{-6} ... 10^{-3} вес.%. Различное состояние примесей получали предварительной тепловой обработкой: а) примесные комплексы - нагреванием до 373 К в течение 100 часов [3]; б) дисперсное состояние - нагреванием до 973 К, выдержкой в течение 6 часов и закалкой на воздухе при 293 К.

Образцы с размерами $17 \times 8 \times (2 \dots 4)$ мм выкалывали по плоскостям спайности из крупных блоков. Трещину скола вводили лезвием ножа. Расстояние между исследуемыми поверхностями трещины составляло 5×10^{-3} ... 10^{-1} мм. Дислокационную структуру выявляли химическим травлением. Эксперименты проводили в воздушной среде и в вакууме на установке, представленной на рис. 1. Кристалл (1) с искусственно созданным дефектом (2) помещали между нихромовыми контактными электродами (3) и токопроводами (4), вся конструкция находилась в

закрытой печи (5). Надежное контактирование осуществляли за счет использования между кристаллом и электродом мелкодисперсного порошка из исследуемых кристаллов (диаметр частиц ~13 мкм). При нагреве порошок, спекаясь с кристаллом и электродом, обеспечивал надежный контакт. Скорость нагрева кристаллов в печи до температуры $543 \text{ K} \leq T \leq 873 \text{ K}$, при которой образцы подвергали воздействию электрического поля, не превышала 250 К/ч. Скорость охлаждения после окончания обработки не более 50 К/ч, за исключением ряда опытов, когда кристаллы охлаждали на воздухе сразу же после окончания обработки (закалка). Напряженность электрического поля между поверхностями составляла $1,6 \cdot 10^6 \leq E \leq 1,3 \cdot 10^7$ В/м. Плотность ионного тока в образцах достигала ~27 А/м². Время в зависимости от температуры обработки и целей опыта варьировали от 2 минут до 2 часов.

В ЩГК существует два температурных интервала проводимости [4]. В качестве критерия, определяющего эти интервалы для кристаллов LiF различных обработок, использовали значения энергии активации процесса проводимости, полученные в экспериментах: (1,39 ... 1,59) эВ - примесной; (2,2 ... 2,69) эВ - собственной. Изменения, наблюдаемые на поверхностях несплошности, качественно отличаются при переходе от одного температурного интервала к другому.

1) В интервале примесной проводимости ($T < 823\text{K}$) и при небольших временах обработки (2 ... 10 мин.) локальные изменения противоположных поверхностей скола проявились в виде образования дислокационных "розеток", расположенных напротив друг друга (рис. 2). Вид "розеток" на положительно заряженной поверхности представлен на рис. 2а, в, д, а

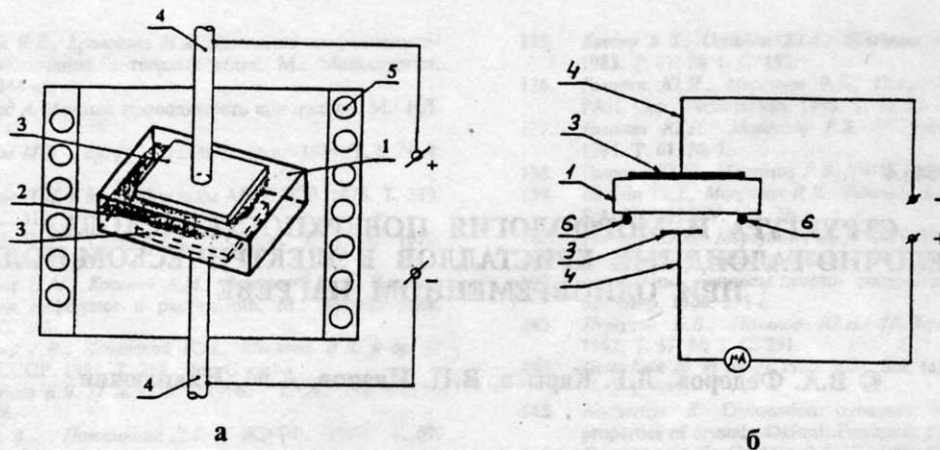


Рис.1. Схема установки для проведения экспериментов: а) в воздушной среде; б) в вакууме; 1 - обрабатываемый кристалл; 2 - искусственно введенная трещина скола; 3, 4 - нихромовые контактные электроды и токопроводы; 5 - закрытая печь; 6 - изолированные от системы опоры для кристалла.

на отрицательно заряженной - на рис. 2б. Плотность распределения "розеток" на поверхности искусственно введенной трещины и их форма зависят от расстояния между поверхностями: плотность по мере удаления от вершины трещины уменьшается, форма становится округлой (рис. 2д). При нагреве кристаллов без электрического поля "розеток" не наблюдали. При больших временах обработки (0,5 ... 1,5 час.) происходит размытие "розеток".

2) В интервале собственной проводимости ($T > 823 \text{ K}$) наблюдали образование локальных монокристаллических наростов (рис. 2г, е) с размерами $4,4 \cdot 10^{-2} \dots 3 \cdot 10^{-1} \text{ мм}$. Морфология и структура новообразований также зависят от расстояния между плоскостями, рельефа поверхностей и режимов обработки. Во всех случаях наслоения появлялись на положительно заряженных поверхностях в местах существования дислокационных "розеток", форма наростов соответствовала форме "розеток", на которых они образовались (рис. 2г, е). Полигональные стенки вблизи наростов подтверждают то, что в этой области была предварительная деформация. Отмечено, что размеры наслоений, образующихся на ступеньках скола, в 3 - 5 раз превосходят размеры наростов на гладких участках.

Исследовали также связь образования локальных изменений поверхностей с неоднородностью распределения примесей по кристаллу, их различным состоянием и дислокационной структурой поверхностей на образцах, содержащих скопления ростовых краевых дислокаций в плоскостях (011) ($\rho \sim 5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$). Известно, что последние хорошо обогащены примесями и точечными дефектами [5], а механические свойства таких участков отличны от свойств всего кристалла [6]. Показано, что появление наслоений и их структура не зависят от локального изменения концентрации примесей и их состояния. Этот результат подтвержден и на искусственно введенных состаренных и несостаренных полосах скольжения.

Обнаруженные закономерности можно объяснить возникновением в определенных точках поверхности (например, в участках минимального расстояния между поверхностями) эмиссионного тока.

Противоположные поверхности несплошности (например, берега трещины) по-разному реагируют на воздействие электрическим полем.

В части кристалла, находящейся на положительном электроде, перемещаются в основном в направлении поля более подвижные ионы Li^+ и ионы примеси [7]. Ионы F^- практически неподвижны. Поверхность скола при этом заряжается положительно без разрушения кристаллической решетки. Являясь энергетическим барьером для ионов Li^+ и примесей, поверхность препятствует, до некоторой степени, эмиссии последних.

В противоположность этому отрицательно заряженная поверхность скола обедняется положительным зарядом, диффундирующим к отрицательному электроду. Межионные кулоновские силы и внешнее электрическое поле способствуют отрыву ионов F^- , что приводит к разрушению поверхностных слоев кристаллической решетки. Возникающий анионный эмиссионный ток, бомбардируя положительно заряженную поверхность, приводит к деформационным сдвигам. Энергия ионов F^- при отмеченных параметрах достигает $\sim 70 \text{ эВ}$. Пробой возникает в первую очередь в участках концентрации электрического поля (например, ступеньки скола).

Таким образом, наблюдаемые дислокационные "розетки" имеют различную физическую природу. На положительно заряженной поверхности (рис. 2а) "розетки" - результат микропластических сдвигов при бомбардировке ионами F^- , а на отрицательно заряженной (рис. 2б) - результат разрушения кристаллической решетки при электролизе.

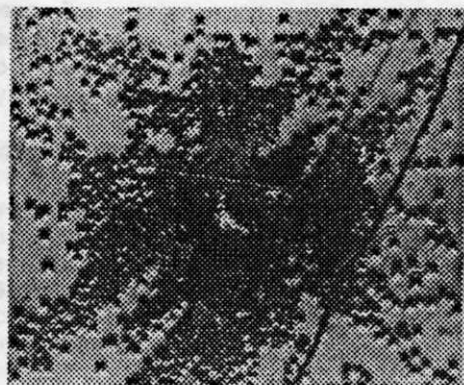
Образование кристаллических наслоений связано с тем, что при бомбардировке ионами

F^- положительно заряженной поверхности в зонах пластических сдвигов имеет место механоэмиссия ионов Li^+ . В результате рекомбинационной кристаллизации на положительно заряженной поверхности происходит образование наростов.

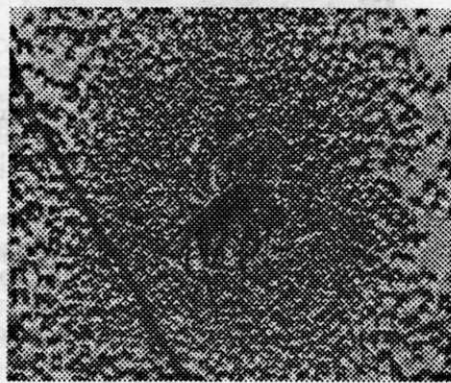
Предположение о том, что рекомбинационная кристаллизация начинается в области развивающихся деформационных сдвигов, проверено экспериментально. Между поверхностями скола вводили микроиндентор - частицу кера-

мики ($\sim 0,05$ мм), которая обеспечивала локализованную деформацию при обработке кристалла. При этом в зонах деформационных сдвигов образовывались монокристаллические наросты.

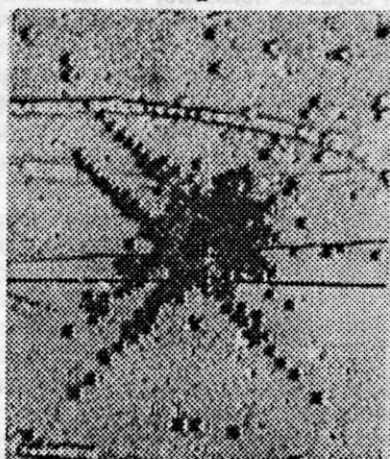
Достигнув противоположной отрицательно заряженной поверхности, нарост образует перемычку, соединяющую берега скола (рис. 3). В этих участках наблюдается восстановление сплошности.



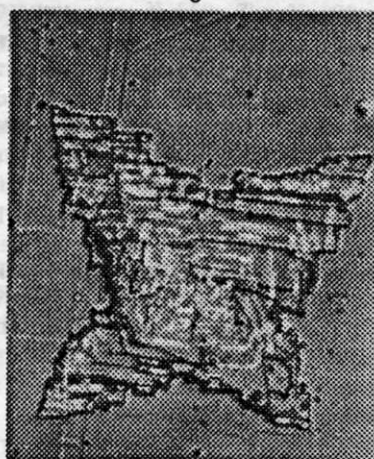
а



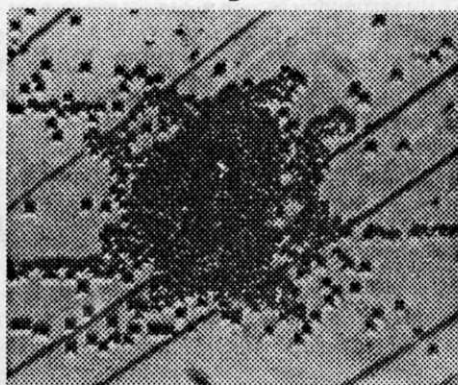
б



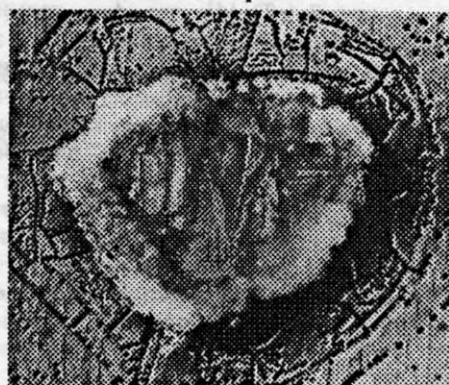
в



г



д



е

Рис.2. Локальные изменения противоположных поверхностей скола искусственно введенной в кристалл трещины: симметрично расположенные "розетки" на положительно (а) и отрицательно (б) заряженной поверхности трещины вблизи вершины; $\times 150$; форма "розеток" и соответствующих им наростов на положительно заряженной поверхности трещины вблизи (в, г) и в удалении от вершины (д, е) искусственно введенной трещины; $\times 150$; (г) - нетравленная поверхность.



Рис.3. Поверхность скола перпендикулярного руслу обрабатываемой трещины в области восстановленной сплошности; $\times 150$.

Одна из основных причин развития монокристаллических наростов - эмиссионный ионный ток. В связи с этим были поставлены эксперименты по выявлению его закономерностей и определению работы выхода ионов. Схема опытов приведена на рис. 16. Опыты проводили в вакууме ($\sim 0,01$ Па) при температурах $293 \text{ K} \leq T \leq 873 \text{ K}$ на кристаллах LiF (10^{-3} вес.%). Напряженность электрического поля между поверхностью скола кристалла (1) и свободным электродом (3), а также размеры образцов соответствовали описанным выше. Установку размещали под колпаком вакуумного поста УВР-3М. В экспериментах изменяли полярность: прямая, соответствующая рис. 16, и обратная.

Появление эмиссионного тока регистрировали только при температурах $T \geq 573 \text{ K}$. Его возрастание при обратной полярности во всех случаях было монотонным, тогда как при прямой полярности в большинстве случаев наблюдали скачкообразное возрастание тока.

Проводимость (σ) щелочно-галогидных кристаллов удовлетворяет зависимости $\sigma = A_0 \exp(-E_0/kT)$ [4], где A_0 - термический коэффициент электропроводности; E_0 - энергия активации процесса, k - постоянная Больцмана. Очевидно, такой же зависимости (с точностью до коэффициентов) подчиняется проводимость участка "поверхность кристалла - электрод", т.к. в обоих случаях она определяется идентичным вероятностным механизмом [8]. Во втором случае E_0 - энергия сублимации поверхностного иона (без учета энергии восстановления иона на электроде), электронная эмиссия в исследуемых кристаллах практически отсутствует [8].

Таким образом, определив экспериментально зависимость $\ln \sigma(T)$, получили значения E_0 для прямой и обратной полярности соответственно: 2,16 и 5,02 эВ, подтверждающие анионный характер эмиссионного тока между берегами искусственно введенной макротрещины.

Для состаренных образцов с предварительно введенной полосой скольжения значения E_0 : 2,46 эВ и 1,2 эВ - для прямой и обратной полярности соответственно. По-видимому, это связано с тем, что после такой обработки области кристалла, подверженные воздействию электрического поля, имеют повышенную концентрацию примесей по сравнению с образцами, используемыми в предыдущих опытах. Гетеродиффузия межзельных примесных ионов, очевидно, и обуславливает уменьшение E_0 в случае обратной полярности.

Так как в воздушной среде между берегами трещины кроме, собственно, ионного тока существуют разряды в газе, были поставлены эксперименты по обнаружению и исследованию наростов в вакууме. Отличий в форме и кинетике развития наростов, полученных в обоих средах, не обнаружено. В вакууме наблюдали монокристаллические наслоения и в монокристаллах NaCl (ЧДА).

Таким образом показано, что одновременное воздействие на кристалл тепла и электрического поля приводит к появлению монокристаллических наростов на поверхности искусственно введенной трещины. Наросты образуются в процессе рекомбинационной кристаллизации. Предложен механизм, объясняющий кинетику развития наростов и восстановления сплошности, основанный на различии в подвижности ионов разного знака и процессе локализованного электролиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В.П., Карьев Л.Г., Федоров В.А. // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 1. С. 117-121.
2. Федоров В.А., Карьев Л.Г., Иванов В.П. // Физика прочности и пластичности металлов и сплавов: Тез. докл. XIII Междунар. конф. Самара, 1992, С. 304-305.
3. Гилман Дж.Дж. Атомный механизм разрушения. М.: Металлургия, 1963. С. 219.
4. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. М.: Наука, 1962. С. 222.
5. Орлов А.Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах. М.: Высш. шк., 1983. С. 144.
6. Федоров В.А., Карьев Л.Г. // Кристаллография. 1990, Т. 35. № 4. С. 1020-1022.
7. Иоффе А.Ф. Избранные труды. Т. 1. Л.: Наука, 1974. С. 325.
8. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. М.: Мир. 1969. С. 558.

Поступила в редакцию 6 июня 1996 г.